10 Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

- **Молекулярная физика и термодинамика** — разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул.

В основе исследования лежат два метода: статистический и термодинамический.

Молекулярная физика

Раздел физики, в котором изучаются строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении.

Термодинамика

Раздел физики, в котором изучаются общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

Термодинамическая система

Совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с внешней средой.

Внешняя среда

Тела, не входящие в исследуемую термодинамическую систему.

Замкнутая термодинамическая система

Термодинамическая система, не обменивающаяся с внешней средой ни энергией, ни веществом.

Термодинамические параметры (параметры состояния)

Совокупность физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и объем.

Термодинамическое равновесие

Система находится в термодинамическом равновесии если ее состояние с течением времени не меняется (предполагается, что внешние условия рассматриваемой системы при этом не изменяются).

Термодинамический процесс

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров.

Примеры: *изобарный (происходит при постоянном давлении), изохорный (происходит при постоянном объеме), изотермический (происходит при постоянной температуре) процессы.*

Температура

Физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы и определяющая направление теплообмена между телами.

Температура — одно из основных понятий не только в термодинамике, но и физике в целом.

Модель идеального газа (идеализация)

Модель, согласно которой:

- собственный объем молекул газа пренебрежительно мал по сравнению с объемом сосуда;
- между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Эта модель может быть использована при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным, а также при низких давлениях и высоких температурах близки по свойствам к идеальному газу.

Атом

Наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Молекула

Наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и состоящая из атомов, соединенных между собой химическими связями.

Количество вещества

Физическая величина, определяемая числом специфических структурных элементов — молекул, атомов или ионов, из которых состоит вещество.

Единица количества вещества

1 моль (моль) — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в нуклиде 12 С массой 0,012 кг. 1 моль — основная единица.

Постоянная Авогадро

$$\boxed{N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}}$$

Число атомов (молекул или других структурных единиц), содержащихся в одном моле различных веществ. 1 моль разных веществ содержит одно и то же число молекул.

Молярная масса

$$\boxed{M = m_0 N_A}$$

Масса 1 моль вещества.

[m_0 — масса одной молекулы; N_A — постоянная Авогадро]

Единица молярной массы

1 кг/моль

1 килограмм на моль (кг/моль) — молярная масса вещества, имеющего

при количестве вещества 1 моль массу 1 кг.

Молярный объем

$$\boxed{V_m = \frac{V}{\nu}}$$

Физическая величина, равная отношению объема V однородной системы к количеству вещества ν системы.

Единица молярного объема

1 м^3/моль

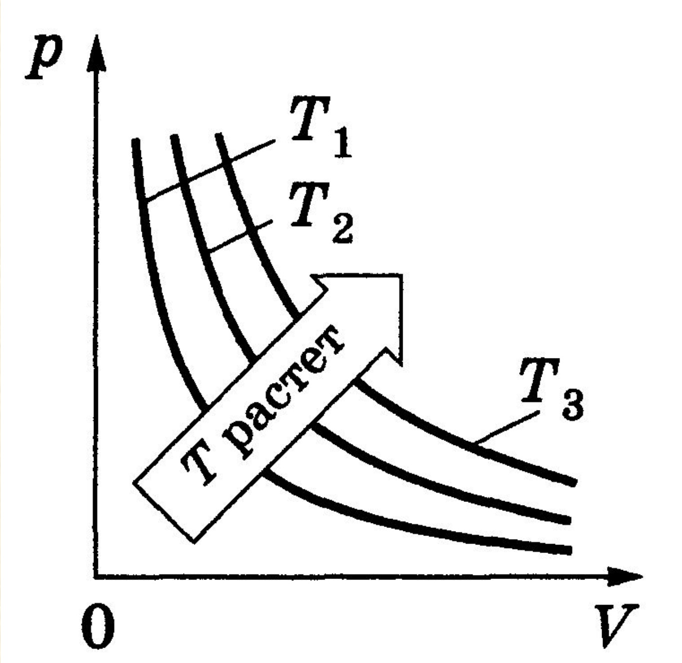
1 кубический метр на моль (м^3/моль) — молярный объем вещества, занимающего при количестве вещества 1 моль объем 1 м^3.

Закон Бойля—Мариотта

Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная.

$$pV = \text{const}$$

при $T = \text{const}$, $m = \text{const}$



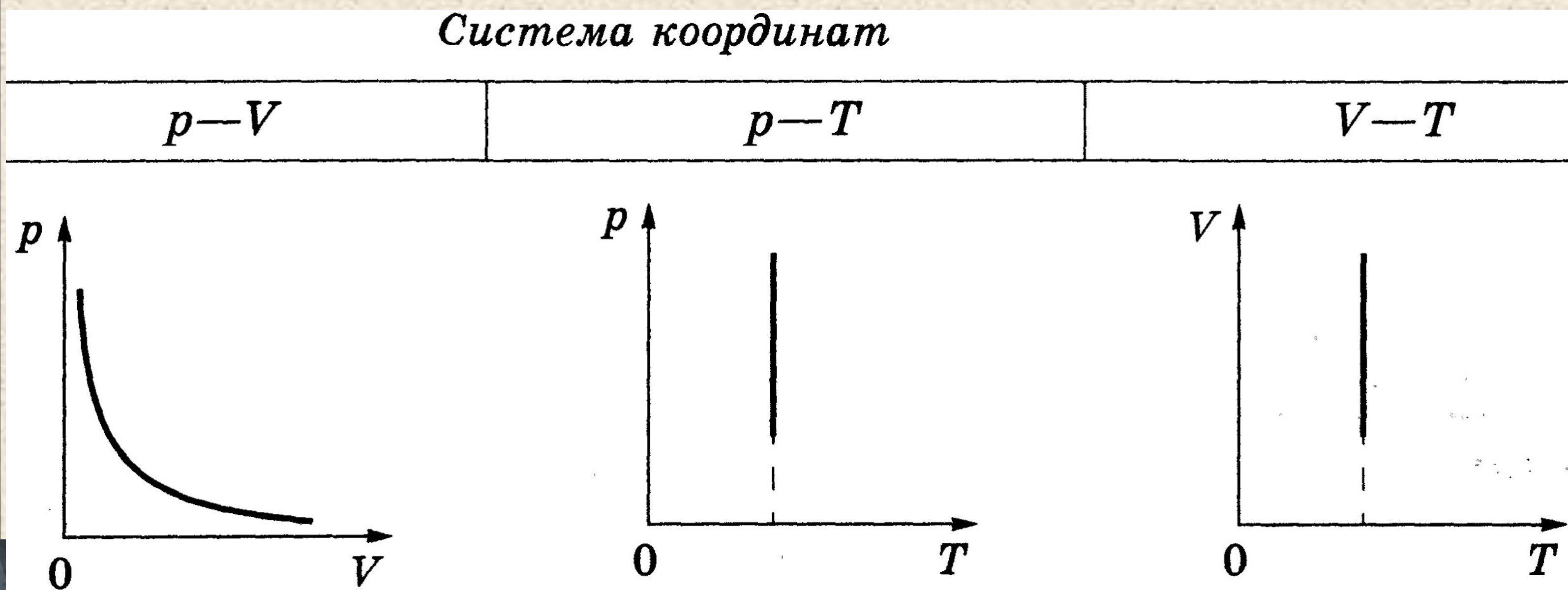
Изотермический процесс

Процесс, происходящий при постоянной температуре (T = const).

Изотерма

График зависимости между параметрами состояния идеального газа при T = const.

Графики изотермического процесса



Закон Гей-Люссака

Объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой.

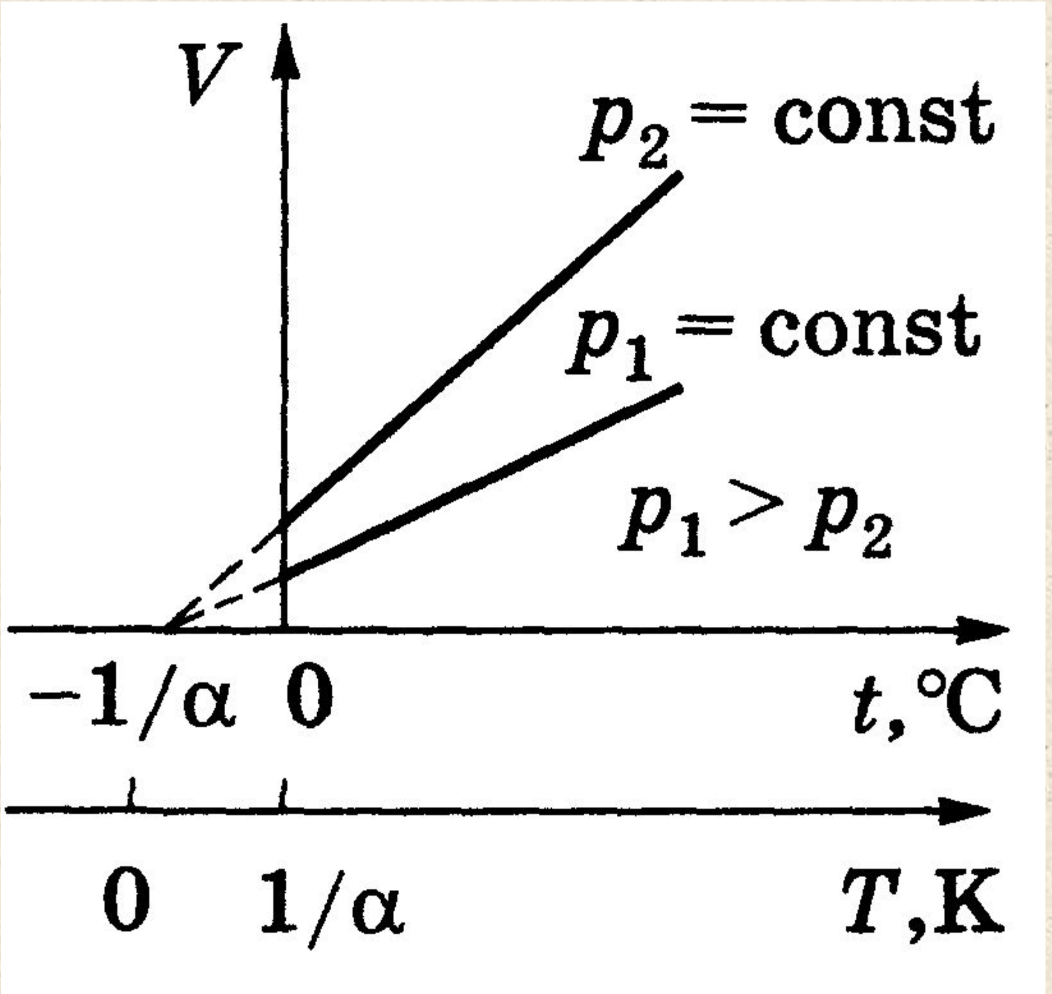
в шкале Цельсия

$$\boxed{\begin{gathered} V = V_0(1 + \alpha t) \\ \text{при } p = \text{const}, \\ m = \text{const} \end{gathered}}$$

$$T = t + \frac{1}{\alpha}$$

в термодинамической шкале

$$\boxed{\begin{gathered} \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \\ \text{при } p = \text{const}, \\ m = \text{const} \end{gathered}}$$



V
p₂ = const
p₁ = const
p₁ > p₂
−1/α
0
t, °C
0
1/α
T, K

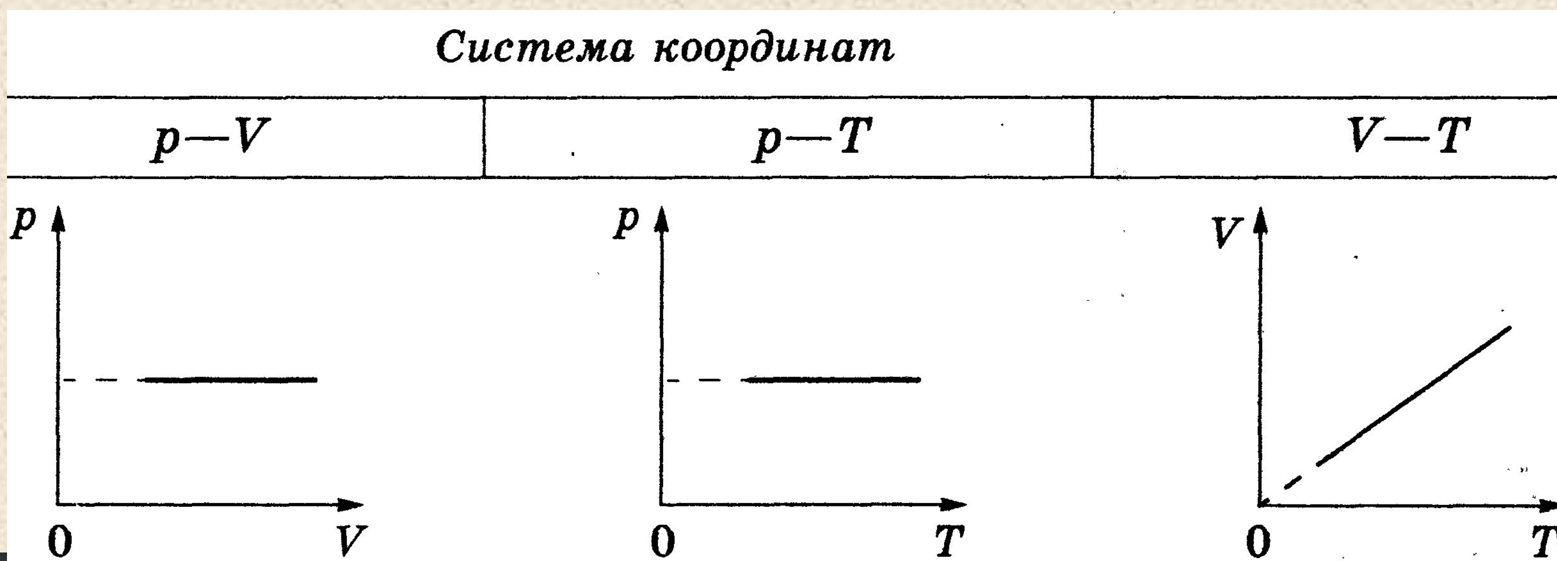
Изобарный процесс

Процесс, происходящий при постоянном давлении (p = const).

Изобара

График зависимости между параметрами состояния идеального газа при p = const.

Графики изобарного процесса



Закон Шарля

Давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой.

в шкале Цельсия

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

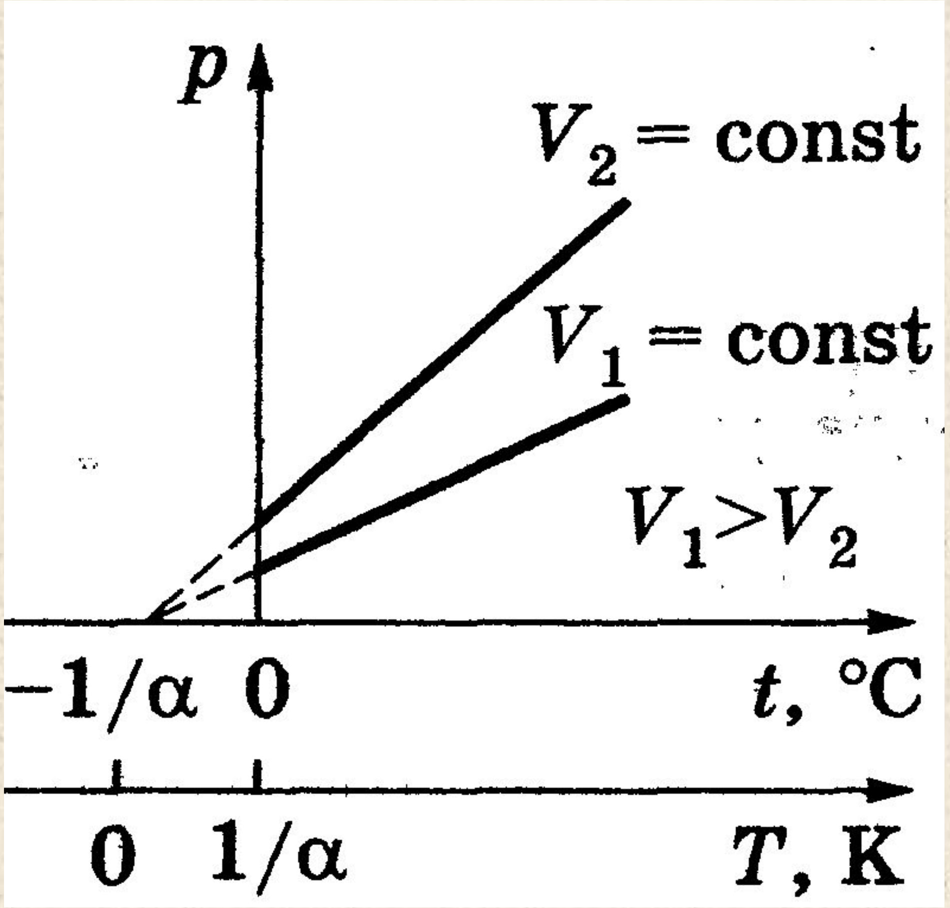
при $V = \text{const}$,
$m = \text{const}$

$$T = t + \frac{1}{\alpha}$$

в термодинамической шкале

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

при $V = \text{const}$,
$m = \text{const}$


p
V2 = const
V1 = const
V1>V2
−1/α
0
t, °C
0
1/α
T, K

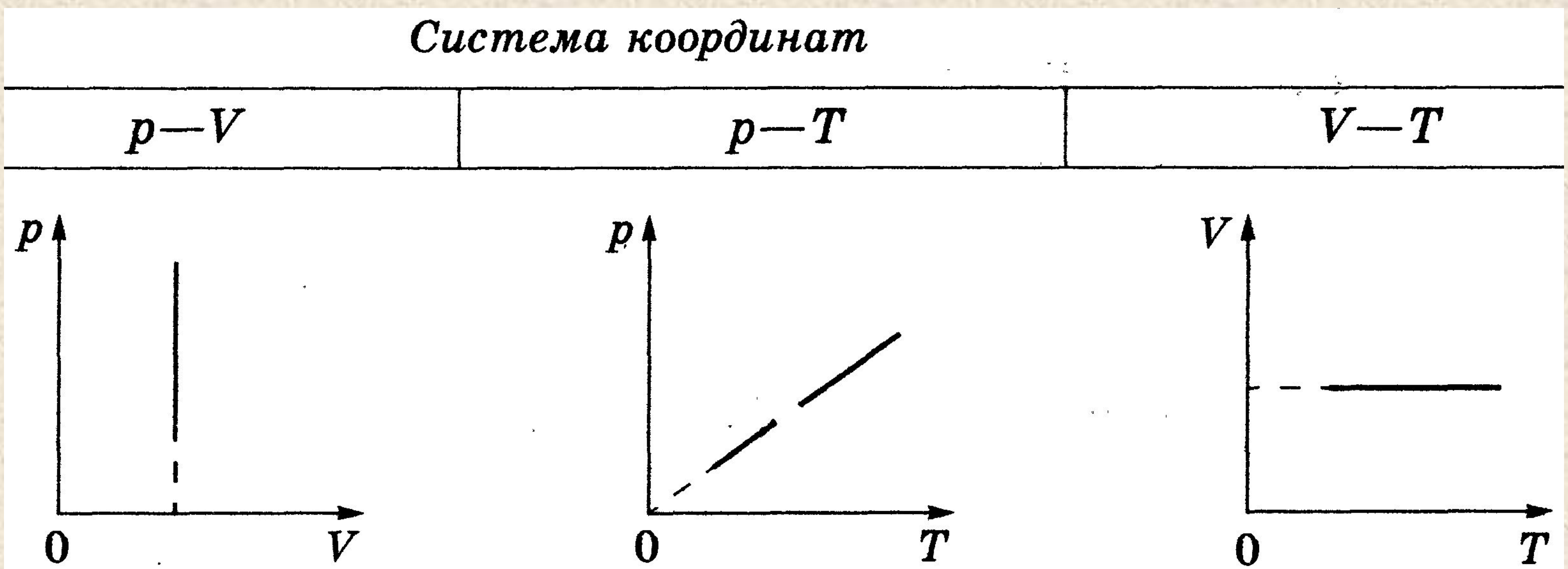
Изохорный процесс

Процесс, происходящий при постоянном объеме (V = const).

Изохора

График зависимости между параметрами состояния идеального газа при V — const.

Графики изохорного процесса



Закон Авогадро

Моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы.

$$V_m = 22{,}41 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

(при нормальных условиях)

Закон Дальтона

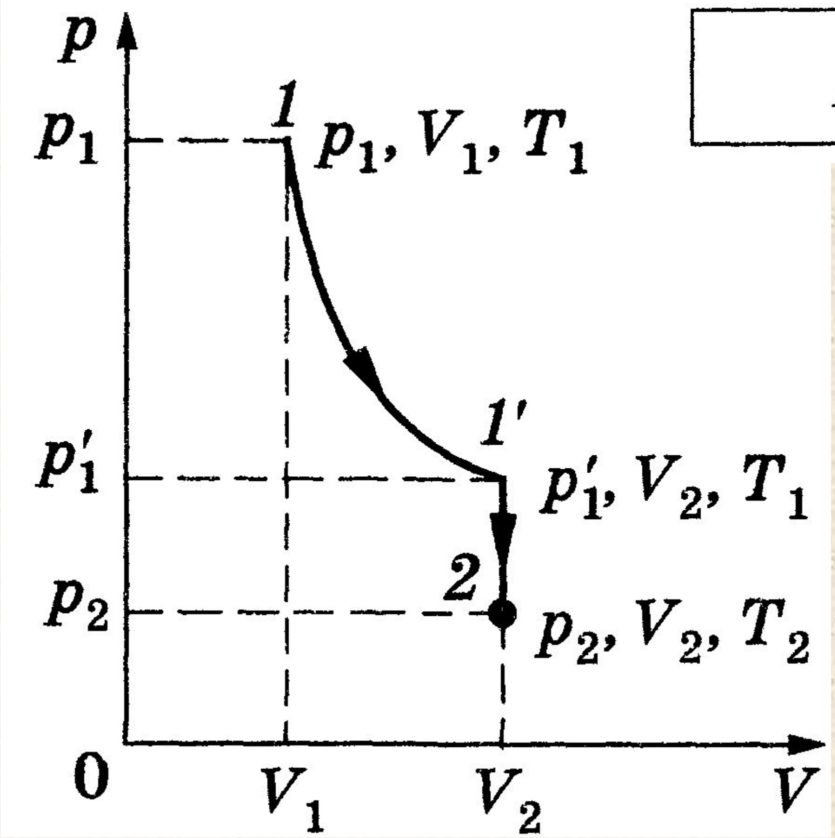
Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_1, p_2, … , p_n входящих в нее газов.

$$\boxed{p = p_1 + p_2 + \ldots + p_n}$$

Парциальное давление

Давление, которое производил бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона)



$$\boxed{pV/T = B = \mathrm{const}}$$

Уравнение Клапейрона—Менделеева (уравнение состояния) для 1 моль идеального газа

$$\boxed{pV_{\mathrm{m}} = RT}$$

Уравнение Клапейрона—Менделеева для произвольной массы *m* газа

$$\boxed{pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT}$$

Молярная газовая постоянная

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

$$R = 8{,}31\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Относится к классу *универсальных* постоянных.

Числовое значение R определяют из формулы $pV_m = RT$ полагая, что 1 моль газа находится при нормальных условиях: $p_0 = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па; $T_0 = 273{,}15$ К; $V_m = 22{,}41 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль.

Постоянная Больцмана

$$\boxed{k = \frac{R}{N_A}}$$

$$\boxed{k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \frac{Дж}{К}}$$

Относится к классу *универсальных* постоянных.

[N_A — постоянная Авогадро]

Еще одна форма уравнения состояния

$$\boxed{p = nkT}$$

Рассмотрев уравнение Клапейрона—Менделеева $pV_m = RT$ и введя постоянную Больцмана $k = R/N_A$, получим

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{kN_A T}{V_m} = nkT\,.$$

[$\frac{N_A}{V_m} = n$ — концентрация молекул]

Давление газа, оказываемое им на стенку сосуда

$$\boxed{p = \frac{\Delta P}{\Delta t \Delta S} = \frac{1}{3} n m_0 v^2}$$

[v — скорости молекул, вначале принятые одинаковыми (см. исходные положения)]

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

$$\boxed{p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle^2}$$

Если газ в объеме V содержит N молекул, движущихся со скоростями $v_1, v_2, \ldots, v_N$, то вводят ***среднюю квадратичную скорость***

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_i^2}.$$

Другие формы записи основного уравнения МКТ

$pV = \frac{1}{3} N m_0 <v_{кв}>^2$	Учли, что $n = \frac{N}{V}$
$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 <v_{кв}>^2}{2} = \frac{2}{3} E$	$E = N \frac{m_0 <v_{кв}>^2}{2}$
$pV = \frac{1}{3} m <v_{кв}>^2$	$m = N m_0$
$pV_m = \frac{1}{3} M <v_{кв}>^2$	Для 1 моль газа $m = M$

Средняя квадратичная скорость молекул

$$\boxed{\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}}$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа $\langle \varepsilon_0 \rangle$

$$\boxed{\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2}}$$

$$\boxed{\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

ЗАКОН МАКСВЕЛЛА О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ

Исходные положения Максвелла при выводе распределения

- Газ состоит из большого числа N одинаковых молекул.
- Температура газа постоянна.
- Молекулы газа совершают тепловое хаотическое движение.
- Из-за хаотического движения молекул все направления движения равновероятны, т. е. в любом направлении в среднем движется одинаковое число молекул.
- На газ не действуют силовые поля.

Функция распределения молекул по скоростям

Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные $\mathrm{d}v$, то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $\mathrm{d}N(v)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале. Функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $\frac{\mathrm{d}N(v)}{N}$, скорости которых лежат в интервале от v до $v + \mathrm{d}v$, т. е. $\frac{\mathrm{d}N(v)}{N} = f(v)\,\mathrm{d}v$, откуда $f(v) = \frac{\mathrm{d}N(v)}{N\mathrm{d}v}$.

$$\boxed{f(v) = \frac{\mathrm{d}N(v)}{N\mathrm{d}v}}$$

Выражение

$$\boxed{f(v)\,\mathrm{d}v}$$

Вероятность того, что скорости молекулы заключены в интервале от v до v + dv.

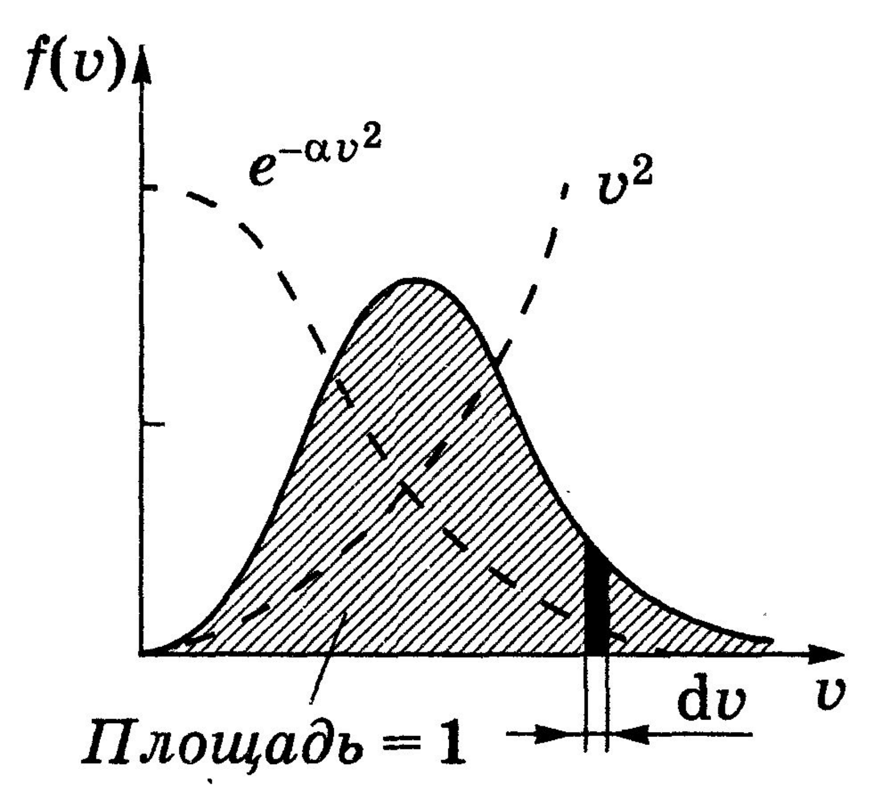
Условие нормировки

$$\boxed{\int_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v = 1}$$

Смысл интеграла: любая молекула имеет какую-то скорость v, поэтому, просуммировав все доли молекул, имеющих всевозможные скорости и, получим единицу. Площадь, ограниченная функцией f(v) и осью абсцисс, равна единице.

Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям

$$f(v) = Av^2\, e^{-m_0 v^2/(2kT)}$$



Множитель A

$$\boxed{A = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}}$$

Находят из условия нормировки $\int\limits_0^\infty f(v)\,\mathrm{d}v = 1$

интегрируя выражение: $A\int\limits_0^\infty v^2\,\mathrm{e}^{-m_0v^2/(2kT)}\,\mathrm{d}v = 1.$

Закон Максвелла о распределении молекул по скоростям

$$\boxed{f(v) = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2\,\mathrm{e}^{-m_0v^2/(2kT)}}$$

Наиболее вероятная скорость $v_в$

Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна.

Значение наиболее вероятной скорости

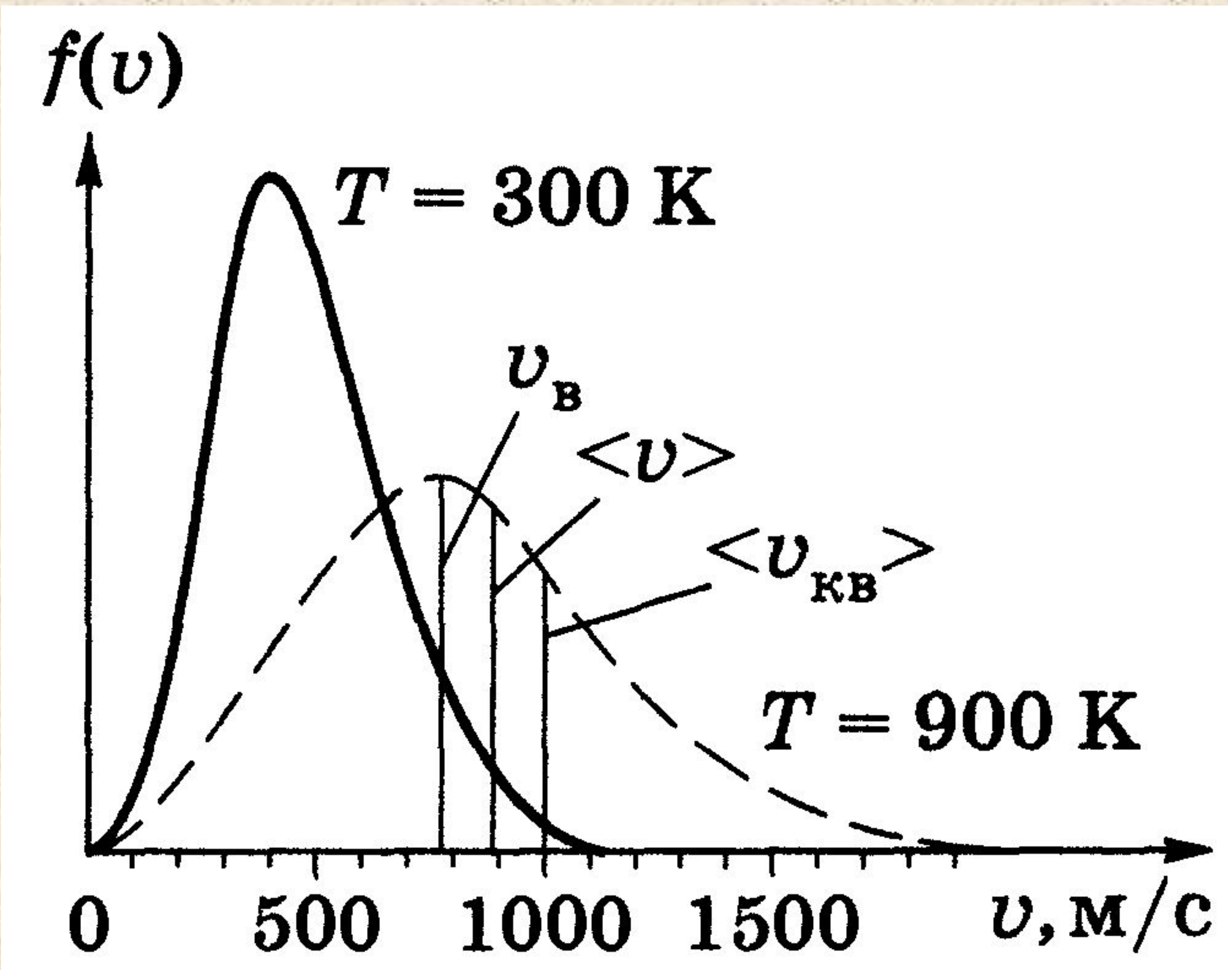
$$\boxed{v_в = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}}$$

Получается, если продифференцировать $f(v)$ по аргументу v и приравнять результат нулю (постоянные множители опускаем):

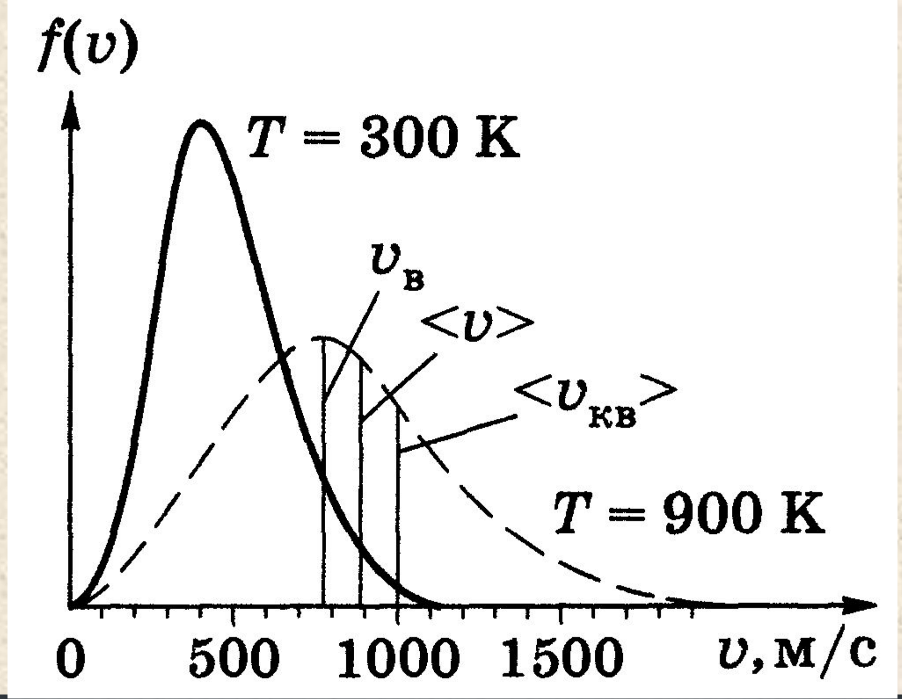
$$\frac{d}{dt}\left(v^2 e^{-m_0 v^2/(2kT)}\right) = 2v\left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT}\right) e^{-m_0 v^2/(2kT)} = 0.$$

Значение v, при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть $v_в = \sqrt{2kT/m_0}$.

Зависимость распределения Максвелла от температуры



Скорости, характеризующие состояние газа	$v_в = \sqrt{\dfrac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\dfrac{2RT}{m_0}}$	**Наиболее вероятная**
	$\langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M}} = 1{,}13 v_в$	**Средняя**
	$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\dfrac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = 1{,}22 v_в$	**Средняя квадратичная**



Функция распределения молекул по энергиям теплового движения

$$\boxed{f(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{N\mathrm{d}\varepsilon}}$$

Функция $f(\varepsilon)$ определяет относительное число молекул $\frac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{N}$, энергии которых лежат в интервале от ε до $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$, т. е. $\frac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{N} = f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$, откуда $f(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{N\mathrm{d}\varepsilon}$.

Выражение

$$\boxed{f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon}$$

Вероятность того, что энергии молекул заключены в интервале от ε до $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$.

Число молекул, имеющих скорости в интервале от v до $v + dv$

$$dN(v) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2/(2kT)} dv$$

Функция распределения молекул по энергиям теплового движения

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/(kT)}$$

Число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ε до dε

$$\boxed{dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}\,e^{-\varepsilon/(kT)}\,d\varepsilon = Nf(\varepsilon)\,d\varepsilon}$$

Перешли от переменной v к переменной $\varepsilon = \dfrac{m_0 v^2}{2}$. Подставив в $dN(v)$ скорость $v = \sqrt{2\varepsilon/m_0}$ и $dv = (2m_0\varepsilon)^{-1/2}\,d\varepsilon$, придем к выражению $dN(\varepsilon)$.

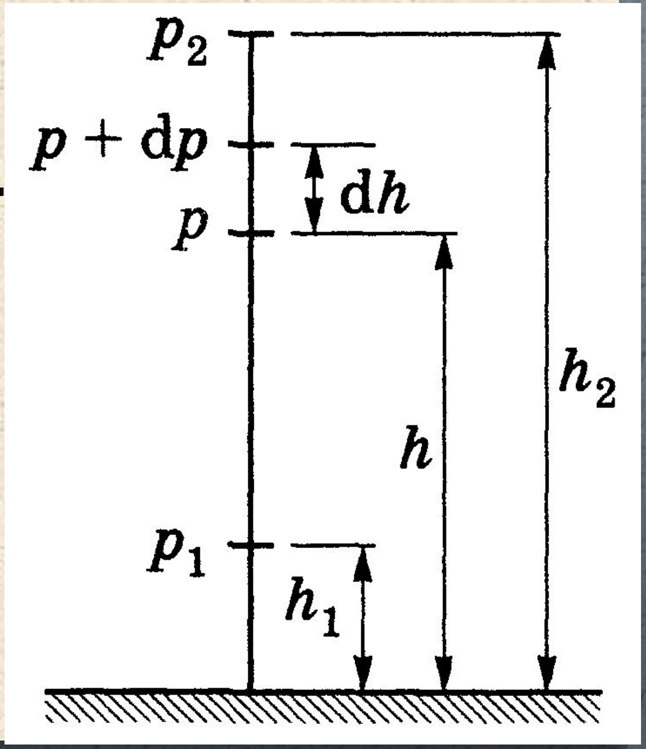
Средняя кинетическая энергия $\langle\varepsilon\rangle$ молекулы идеального газа	**Согласно определению,** $\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)\, d\varepsilon$	
	$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2} kT$	
Наиболее вероятное значение энергии $\varepsilon_в$ молекул	$\varepsilon_в = \frac{1}{2} kT$	

Барометрическая формула

Зависимость атмосферного давления p от высоты h.

Исходные положения при выводе формулы

- Поле тяготения однородно.
- Температура постоянна.
- Масса всех молекул одинакова.
- Ускорение свободного падения постоянно.



Вывод барометрической формулы

Разность давлений p и $p + \mathrm{d}p$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой $\mathrm{d}h$, площадь основания которого равна единице площади: $p - (p + \mathrm{d}p) = \rho g dh$ (ρ — плотность газа на высоте h), $\mathrm{d}p = -\rho g dh$.

Учитывая, что $\rho = \frac{m}{V}$, а $pV = \frac{m}{M}RT$ (m — масса газа, M — молярная масса газа), получаем $\mathrm{d}p = -\frac{Mg}{RT}p dh$,

или $\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{Mg}{RT}\mathrm{d}h$. С изменением высоты от h_1 до h_2

давление изменяется от p_1 до p_2,

т. е. $\int\limits_{p_1}^{p_2}\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{Mg}{RT}\int\limits_{h_1}^{h_2}\mathrm{d}h$, откуда $p_2 = p_1\,\mathrm{e}^{-Mg(h_2 - h_1)/(RT)}$.

Барометрическая формула

$$p_2 = p_1 \, e^{-Mg(h_2 - h_1)/(RT)}$$

$$p = p_0 \, e^{-Mgh/(RT)}$$

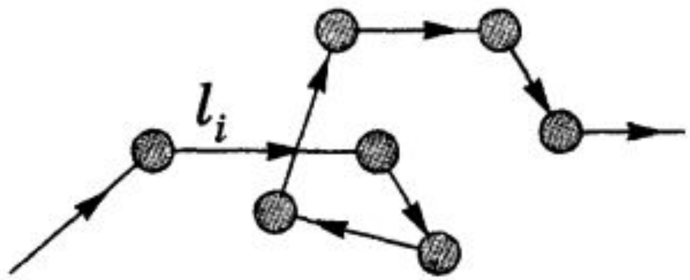
Распределение Больцмана

$$n = n_0 \, e^{-\Pi/(kT)}$$

Длина свободного пробега

Путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Вследствие хаотичности движения молекул l_i разные.



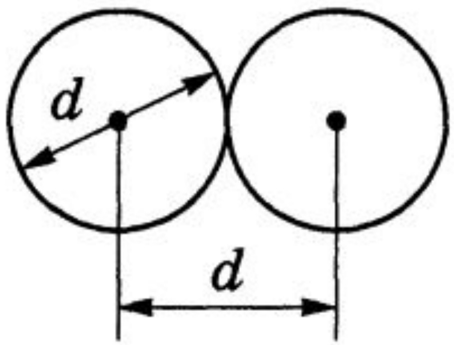
Средняя длина свободного пробега молекул $< l >$

$$\boxed{< l > = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} l_i}$$

Эффективный диаметр молекулы d

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул.

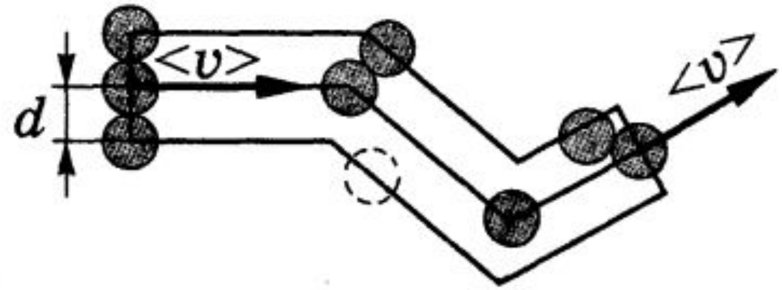
d зависит от скорости сталкивающихся молекул (от температуры газа).



Газ	азот	водород	воздух	кислород
d	0,38 нм	0,28 нм	0,27 нм	0,36 нм

Среднее число столкновений молекулы за 1 с

$$\boxed{\langle z \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle}}$$



Расчет $\langle z \rangle$

Модель: молекула в виде шарика диаметром d движется среди «застывших» молекул. Среднее число столкновений $\langle z \rangle$ равно числу молекул в объеме «ломаного» цилиндра: $\langle z \rangle = nV$; $V = \pi d^2 \langle v \rangle$; $\langle z \rangle = n\pi d^2 \langle v \rangle$.

$$\boxed{\langle z \rangle = \sqrt{2}\,\pi d^2 n \langle v \rangle}$$

Формулы для $\langle l \rangle$ с учетом $\langle z \rangle$

$$\boxed{\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}} \qquad \frac{\langle l_1 \rangle}{\langle l_2 \rangle} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

Явления переноса — особые необратимые процессы в термодинамически неравновесных системах, в результате которых происходит пространственный перенос энергии, массы или импульса.

Теплопроводность

Один из видов явлений переноса заключающийся в том, что если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то **с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул**, т. е., выравнивание температур.

Закон Фурье

Ось x ориентирована в направлении переноса энергии. Знак минус показывает, что энергия переносится в направлении убывания температуры.

$$\boxed{j_E = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}}$$

Плотность теплового потока

$$\boxed{j_E}$$

Величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x.

Градиент температуры

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}}$$

Определяется скоростью изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к площадке.

Коэффициент теплопроводности (теплопроводность)

$$\lambda = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Равен плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице.

Диффузия

Один из видов явлений переноса, заключающийся в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия сводится к обмену масс частиц этих тел, возникает и продолжается, пока существует градиент плотности.

Закон Фика

$$\boxed{j_m = -D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}}$$

Плотность потока массы

$$j_m$$

Величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x.

Градиент плотности

$$\frac{d\rho}{dx}$$

Определяется скоростью изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к площадке.

Коэффициент диффузии (диффузия)

Равен плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице.

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$$

Внутреннее трение (вязкость)

Один из видов явлений переноса, заключающийся в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего **импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее — увеличивается,** что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Взаимодействие двух слоев, согласно второму закону Ньютона, можно рассматривать как **процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе**.

Закон Ньютона

$$\boxed{j_p = -\eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}}$$

Ось x ориентирована в направлении переноса импульса. Знак минус показывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости.

Плотность потока импульса

$$\boxed{j_p}$$

Величина, определяемая полным импульсом, переносимым в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x.

Градиент скорости

$$\frac{dv}{dx}$$

Определяется быстротой изменения скорости на единицу длины x в направлении нормали к площадке.

Динамическая вязкость

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\langle v\rangle\langle l\rangle$$

Равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице.